

2. Pedras M.S.C., Concise J.M. // J. Org. Chem. 2005. № 70. P. 1828–1834.

3. Бельская Н.П., Болгова А.И., Кондратьева М.Л. и др. // Изв. Акад. наук. Серия химическая. 2011. № 5. С. 786–880.

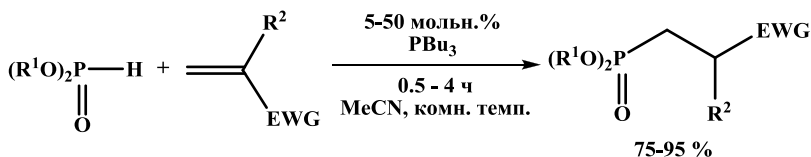
## **ФОСФИН-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Ильин А.В., Фатхутдинов А.Р., Шамсутдинова Ф.Г., Салин А.В.*

Казанский федеральный университет  
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Присоединение гидрофосфорильных соединений по активированным кратным связям (реакция Пудовика) является одним из важнейших методов получения фосфорорганических соединений. В классическом варианте реакции включает использование алколюлятов щелочных металлов в качестве катализаторов, однако необходимость использования сильноосновных сред приводит к ряду нежелательных процессов [1]. Поиск новых эффективных катализаторов реакции Пудовика является актуальной задачей. Определенные успехи были достигнуты путем использования в качестве катализаторов третичных аминов и их производных [2]. Учитывая, что третичные фосфины обнаруживают большую активность по сравнению с аминами во многих каталитических реакциях активированных алкенов, нам представлялось интересным изучить их поведение в реакции Пудовика.

Фосфорилирование непредельных электрофильных соединений в присутствии трибутилфосфина протекает гладко в среде ацетонитрила при комнатной температуре. При использовании в качестве катализатора менее нуклеофильных триарилфосфинов образования продуктов присоединения не наблюдается. Малополярные растворители препятствуют взаимодействию. Реакция достаточно чувствительна и к природе обоих субстратов. Слабокислый диизопропилфосфит требует более длительно-го выдерживания реакционной смеси. Менее электрофильный акриламид и  $\alpha$ -замещенные производные также реагируют значительно медленнее. Скорость реакции в этих случаях может быть повышена путем увеличения концентрации катализатора с 5 до 20–50 мольн. %.



EWG = CO<sub>2</sub>Me, CN, CONH<sub>2</sub>; R<sup>1</sup> = Me, Et, i-Pr; R<sup>2</sup> = H, Me, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me

Низкая основность третичных фосфинов свидетельствует в пользу механизма реакции, в котором катализатор ведет себя в качестве нуклеофила, а не основания. Первоначальная атака фосфина на активированный алкен генерирует цвиттер-ионный интермедиат, карбанионный центр которого и выступает в роли основания. Депротонированный диалкилфосфит затем вовлекается в присоединение с другой молекулой активированного алкена.

В отличие от классического основного катализа, использование трибутилфосфина дает возможность получать с хорошими выходами фосфонаты с различными заместителями у фосфорильной группы и в сложноэфирном фрагменте акрилата.

В целом, проведенное исследование показало возможность эффективного катализа реакции Пудовика с помощью высоконуклеофильных третичных фосфинов.

1. Коновалова И.В., Бурнаева Л.А. Реакция Пудовика. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1991. 145 с.

2. Enders D., Saint-Dizier A., Lannou M.I. et al. The Phospha-Michael Addition in Organic Synthesis // Eur. J. Org. Chem. 2006. V. 2006, № 1. P. 29–49.

## СТРУКТУРА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ОРОТАТОВ КАЛИЯ И МАГНИЯ

Канунников М.М.<sup>(1)</sup>, Карбань О.В.<sup>(2)</sup>, Собенникова М.В.<sup>(2)</sup>,  
Савинова Н.В.<sup>(1)</sup>, Бутолин Е.Г.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Ижевская медицинская академия

426034, г. Ижевск, ул. Коммунаров, д. 281

<sup>(2)</sup> Физико-технический институт УрО РАН

426000, г. Ижевск, ул. Кирова, д. 132

Известно, что существует связь между химической структурой, физико-химическими свойствами, с одной стороны, и биохимическими свойствами и биологической активностью органических соединений - с